

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE –
CCTS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA, QUÍMICA E MATEMÁTICA - DFQM



RAFAEL AUGUSTO FRANCO

APLICAÇÃO DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)
COMO SUBSTRATO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE
FERTILIZANTES NPK

SOROCABA - SP

2022

RAFAEL AUGUSTO FRANCO

**APLICAÇÃO DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS)
COMO SUBSTRATO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE
FERTILIZANTES NPK**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do
título de Licenciado em Química pela
Universidade Federal de São Carlos

Orientadora: Prof^a Dra. Marystela Ferreira

SOROCABA - SP

2022

Franco, Rafael Augusto.

.. Aplicação de Filmes de Amido Termoplástico
(TPS) Como Substrato de Liberação Controlada de
Fertilizantes NPK. — 2022.
54 páginas.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) –
UFSCar, Sorocaba, 2022

Profª Orientadora: Marystela Ferreira.

1. 2. 3.

APLICAÇÃO DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS) COMO
SUBSTRATO DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE FERTILIZANTES NPK

Rafael Augusto Franco

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do
título de Licenciado em Química pela
Universidade Federal de São Carlos

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Orientadora

Prof^a Dra. Marystela Ferreira
Universidade Federal de São Carlos

Membro da Banca (1)

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino
Universidade Federal de São Carlos

Membro da Banca (2)

Prof. Dr. Edegar Benedetti Filho
Universidade Federal de São Carlos

AGRADECIMENTOS

Ao iniciar uma caminhada, o ser humano precisa estar amparado por uma determinação e vontade muito grandes, a fim de atingir os seus objetivos. Neste caminho pode haver empecilhos que dificultam sua jornada, mas a grande virtude é sempre se levantar e começar novamente, sem desistir. Todavia, nesta jornada, gostaria de agradecer primeiramente a Espiritualidade que vem guiando minha vida nos últimos anos. Todos os empurrãozinhos e abertura de caminhos que a vida tem me proporcionado. Também agradeço aos meus pais que, com virtuosíssima paciência, sempre me incentivam a concluir esta graduação.

Agradeço também a todos os professores que, ao longo de minha caminhada universitária, me incentivaram a continuar este curso e, principalmente, a seguir no caminho da docência. Em especial, à professora Marystela Ferreira que muito me ajudou e, além de se mostrar uma excelente orientadora, também se mostrou alguém a qual posso contar. Por último, e nem de longe menos importante, gostaria de agradecer encarecidamente às amigas: Amanda Freitas e Jessica Rodrigues, que muito também me auxiliaram em laboratório, ao longo da elaboração deste projeto, e sanaram muitas de minhas dúvidas.

RESUMO

A plastificação do amido permite a obtenção do amido termoplástico (Thermo Plastic Starch - TPS), um bioplástico multifuncional, com alta biodegradabilidade. O TPS pode ser aditivado com fertilizantes, como os baseados em nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), que quando aplicados em dispositivos do tipo liberação controlada permite uma liberação mais lenta do fertilizante, e conseqüentemente uma menor perda por lixiviação, entre outros processos. Para o presente trabalho foram desenvolvidos filmes de amido termoplástico aditivados com fertilizantes de NPK em sua composição, a partir do método *casting*. A lixiviação em solo e a liberação controlada do fertilizante em água, a partir dos filmes, foram monitoradas por meio das técnicas de Espectrofotometria de UV-vis e Fotometria de chamas. As liberações não ocorrerem com uma taxa constante, porém, foi possível comprovar sua eficiência em liberar estes íons de forma controlada. Os filmes também foram caracterizados por ângulo de contato e pela técnica de Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), antes e após sofrerem degradação acelerada, por meio da técnica de fotodegradação. Nesta última análise foi possível notar que a adição de fertilizantes ao filme reduz a perda de umidade destes, por meio da evaporação. Após três meses de análises, amostras com aproximadamente 1 cm de diâmetro foram completamente biodegradadas em solo. Apesar de não manter uma taxa constante de liberação, o NPK foi liberado em água dentro do período de uma hora, indicando o sucesso dos filmes de amido na liberação do fertilizante.

Palavras-chave: Amido termoplástico, Fertilizantes de NPK, Liberação controlada, Espectrofotometria de UV-Vis.

ABSTRACT

The plasticization of starch makes it possible to obtain thermoplastic starch (Thermo Plastic Starch - TPS), a multifunctional bioplastic, with high biodegradability. TPS can be added with fertilizers, such as those based on nitrogen, phosphorus and potassium (NPK), which when applied in controlled release devices allows a slower release of the fertilizer, and consequently a lower loss by leaching, among other processes. For the present work, thermoplastic starch films were developed with NPK fertilizers in their composition, using the casting method. Soil leaching and controlled release of fertilizer into water from the films were monitored using UV-vis Spectrophotometry and Flame Photometry techniques. The releases do not occur at a constant rate, however, it was possible to prove their efficiency in releasing these ions in a controlled manner. The films were also characterized using contact angle and the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technique, before and after undergoing accelerated degradation, using the photodegradation technique. In this last analysis, it was possible to notice that the addition of fertilizers to the film reduces their moisture loss through evaporation. After three months, samples with approximately 1 cm in diameter were completely biodegraded in soil. Although the releases do not occur at a constant rate, NPK was released into water within one hour, indicating the success of the starch films in releasing the fertilizer.

Keywords: Thermoplastic Starch, NPK Fertilizers, Controlled Release, UV-Vis Spectrophotometry.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	12
2.1 <i>Objetivo geral</i>	12
2.2 <i>Objetivo específico</i>	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 Fertilizantes	13
3.1.1 <i>Breve histórico</i>	13
3.1.2 <i>Impactos ambientais causados pelo uso exacerbado de fertilizantes sintéticos</i>	13
3.1.3 <i>Liberação controlada de micronutrientes NPK em solos</i> 13	
3.2 Amido	15
3.2.1 <i>Composição</i>	15
3.2.2 <i>Propriedades do amido</i>	16
3.3 Amido termoplástico (TPS)	17
3.4 Plastificantes	17
3.4.1 <i>Água</i>	17
3.4.2 <i>Glicerina</i>	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 Reagentes e soluções	19
4.2 Preparo dos filmes de amido termoplástico com fertilizante (TPS-NPK)	19
4.3 Técnicas de caracterização	20
4.3.1 <i>Espessura</i>	20
4.3.2 <i>Solubilidade</i>	20
4.3.3 <i>Espectroscopia de infravermelho</i>	21
4.3.4 <i>Molhabilidade</i>	21
4.3.5 <i>Retenção</i>	21
4.3.6 <i>Construção da curva de calibração do fertilizante NPK em UV-VIS</i>	22
4.3.6.1 <i>Construção da curva de calibração de N</i>	23
4.3.6.2 <i>Construção da curva de calibração de P</i>	23
4.3.6.3 <i>Construção da curva de calibração de K</i>	23
4.3.7 Acompanhamento por UV-VIS da liberação de íons por lixiviação ...23	

4.3.8 Acompanhamento por UV-VIS da liberação de íons em água.....	24
4.3.9 Acompanhamento da Fotodegradação por FTIR.....	24
4.3.10 Biodegradação.....	24
5 RESULTADOS.....	25
5.1 Preparo dos filmes.....	25
5.2 Espessura.....	26
5.3 Solubilidade.....	27
5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	28
5.5 Ângulo de Contato.....	29
5.6 Retenção de água.....	31
5.6 Construção das curvas de calibração.....	33
5.7 Lixiviação.....	37
5.8 Liberação em água.....	40
5.9 Acompanhamento da Fotodegradação por FTIR.....	42
5.10 Biodegradação.....	44
6 CONCLUSÃO.....	46
7 REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

A atividade agrícola é fundamental para a humanidade e, atualmente, possui grandes desafios devido ao número crescente da população mundial. Relatórios da ONU estimam que até 2050, este número deve ultrapassar a marca dos nove bilhões de pessoas (ONU, 2019). Dessa forma, o uso de fertilizantes tem aumentado significativamente, visando elevar cada vez mais o rendimento das culturas, devido à sobrecarga da produção agrícola (SCIVITARO, 2018).

Mesmo em solos com abundância de nutrientes que, em teoria, deveriam suprir a demanda necessária para as plantações, pode ocorrer destes elementos, como o fósforo ou o nitrogênio, não estarem disponíveis para uso imediato das plantas. Estas são as chamadas formas “não trocáveis” de nutrientes (VEDUIN, 1994). Assim, no decorrer dos anos fez-se necessário a utilização de fertilizantes sintéticos e de fácil solubilização. Porém, seu uso demasiado pode provocar sérios impactos ambientais como a eutrofização de estuários e regiões costeiras (Do CARMO *et al.*, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2010).

Os nutrientes, presentes nos fertilizantes, chegam aos lençóis freáticos e estuários por meio da lixiviação. A lixiviação é um processo empobrecedor do solo no qual seus nutrientes são perdidos devido à ação de chuvas ou enxurradas. Seus efeitos são mais facilmente observados em regiões equatoriais, com clima úmido e precipitações sazonais (MORAES & LACERDA, 2007). A umidade no solo é capaz de afetar a mobilidade dos nutrientes ali presentes, como por exemplo, os derivados do nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) (HODGE, 2004).

Nesse contexto, a liberação controlada de nutrientes pode ser uma forma de minimizar esse problema (SHAVIV; MIKKELSEN, 1993). Sua liberação pode ocorrer por meio da incorporação desses fertilizantes em uma matriz polimérica. Entretanto, filmes de liberação controlada produzidos a partir de polímeros sintéticos ainda trazem consigo o problema de deixarem resíduos, cujo tempo de decomposição é muito longo (QIN *et al.*, 2016). Para minimizar os impactos ambientais, um dos polímeros com grande potencial no desenvolvimento de materiais biodegradáveis que pode ser utilizado como carregador de fertilizante é o amido, cuja estrutura é formada por monômeros de glicose (QIN *et al.*, 2016).

Contudo os materiais produzidos a base de amido sem modificação possuem características que dificultam sua aplicação em muitos segmentos (FAN; PICCHIONI, 2020). A fim de melhorar a flexibilidade, ductilidade e processabilidade (KAHVAND; FASIHI, 2020), plastificantes são frequentemente adicionados ao amido para reduzir o número de locais disponíveis para ligações de hidrogênio intermoleculares, tornando as ligações intermoleculares entre as cadeias poliméricas mais fracas. O plastificante mais comum para o amido é a água, contudo outros compostos são empregados, como o glicerol (ORTEGA et al., 2017; REN et al., 2018).

Fertilizantes de liberação controlada (Slow Release Fertilizers - SRF) vêm sendo estudados desde a década de 1980 e um artigo de revisão destes primeiros estudos foi publicado no início da década de 1990 (SHAVIV; MIKKELSEN, 1993). Algumas classificações destes fertilizantes se baseiam no tipo de matriz que os incorporam, como por exemplo, inorgânicas ou biodegradáveis (HAUK, 1985), enquanto que outras classificações se baseiam no modo com que estes fertilizantes são liberados, como por exemplo, osmose ou difusão (FAN & SIGH, 1990).

Diante do exposto, a motivação deste trabalho é a possibilidade de se obter um sistema de liberação controlada do fertilizante NPK, empregando o amido como matriz de baixo custo, fácil preparo e biodegradável. (SENNA et al., 2015) estudou a incorporação de fertilizantes NPK em matrizes poliméricas de celulose. Há estudos recentes, visando a incorporação de fertilizantes em matrizes poliméricas de amido. O artigo de (WU; LIU, 2008) estuda a incorporação destes fertilizantes em filmes de quitosana. Himmah, (HIMMAH; DJAJAKIRANA; DARMAWAN, 2018) conduziram pesquisas no qual observaram a taxa de liberação de fertilizantes NPK por filmes de amido de diferentes vegetais. Porém, sua técnica envolve fertilizantes sólidos incorporados a estas matrizes após sua produção, pelo método *coating*, que podem dificultar sua liberação.

Neste trabalho, a incorporação de fertilizantes NPK será realizada nas etapas iniciais da produção dos filmes bioplásticos de amido, juntamente ao método *casting*, facilitado pelo uso de fertilizante NPK líquido. As análises referentes à liberação serão feitas por meio de dois testes principais, sendo estes: a lixiviação em terra e a liberação em água. Ambos foram monitorados em distintos

intervalos de tempo por meio do acompanhamento das bandas características no UV-vis. Propriedades físico-químicas dos filmes quando em contato com água serão obtidas por meio de testes de retenção, solubilidade e ângulo de contato. Ainda utilizou-se a técnica de análise de espectro infravermelho para a obtenção de características físicas das amostras.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo aplicar filmes de amido termoplástico em liberação controlada de micronutrientes em água e lixiviação em solo.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a plastificação do amido e a formação de filmes bioplásticos com a adição de fertilizante de NPK;
- Caracterizar por meios espectroscópicos e ângulo de contato os filmes obtidos;
- Monitorar a liberação dos fertilizantes em água através do acompanhamento das bandas características no UV-vis;
- Monitorar a liberação dos fertilizantes durante o processo de lixiviação de solo, por meio de uma simulação de lixiviação e acompanhamento das bandas características no UV-vis;
- Analisar o comportamento da liberação em diferentes concentrações de fertilizantes de NPK adicionados aos filmes;
- Analisar a variação da concentração de grupos orgânicos nos filmes, após fotodegradação, por meio das bandas características, obtidas por FTIR.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fertilizantes

3.1.1 Breve histórico

Quando o ser humano deixou de ser apenas um caçador e coletor para finalmente cultivar seus próprios grãos, houve a criação de uma nova atividade destinada à produção de alimentos: a *agricultura*. Porém, durante toda a Antiguidade, Idade Média e Renascença, produzir alimentos em grande escala foi um dos maiores problemas para a humanidade (FELDENS, 2018).

Este problema só começou a ser sanado no século XVIII, com o surgimento da *agricultura moderna*. Tratores e outras máquinas passaram a substituir a mão de obra humana, auxiliada por animais, tanto nas áreas urbanas quanto nos campos. Mas, devido ao número crescente da população mundial, apenas uma mecanização do trabalho humano não foi o suficiente para suprir essa demanda.

Somente no século seguinte, a partir de estudos conduzidos por Justus von Liebig, a criação de fertilizantes sintéticos se tornou possível. Com o avanço das técnicas analíticas do século XIX, os elementos que compõe uma planta puderam ser mensurados. Inicialmente, acreditava-se que a proporção de determinado elemento em sua composição deveria ser proporcional à sua importância, porém, com os estudos conduzidos por Liebig essa crença foi transposta (TEIXEIRA, 2005).

3.1.2 Impactos ambientais causados pelo uso exacerbado de fertilizantes sintéticos

DO CARMO *et al.* (2005) e NOGUEIRA *et al.* (2010) reportam que o uso demasiado de fertilizantes sintéticos, principalmente fertilizantes com nitrogênio (amônio ou nitrato), podem provocar sérios impactos ambientais como a eutrofização de estuários e regiões costeiras. Os fertilizantes minerais são ineficientes, desta forma, é necessário aplicar várias vezes, especialmente quando os nutrientes são muito solúveis em água como amônio e potássio. Desta forma eles são lixiviados para rios e lagos e causam eutrofização.

A atividade humana (principalmente a agricultura) tem causado sérios impactos ambientais em lagos, rios e nos reservatórios de água destinados ao consumo humano em vários lugares do mundo. Os fertilizantes que contém fosfato (H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}) e amônio (NH_4^+), quando são lixiviados para

ecossistemas aquáticos, provocam o indesejado crescimento do fitoplâncton, esse fenômeno é conhecido como eutrofização. A eutrofização em estado avançado cobre toda a superfície da água, desta forma, a luz solar não chega até as plantas aquáticas, e conseqüentemente a mesma é incapaz de realizar fotossíntese. Com a incapacidade de realizar a fotossíntese, as plantas aquáticas morrem e sua decomposição aumenta a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) causando a mortalidade da fauna aquática (STRUJIS, 2011).

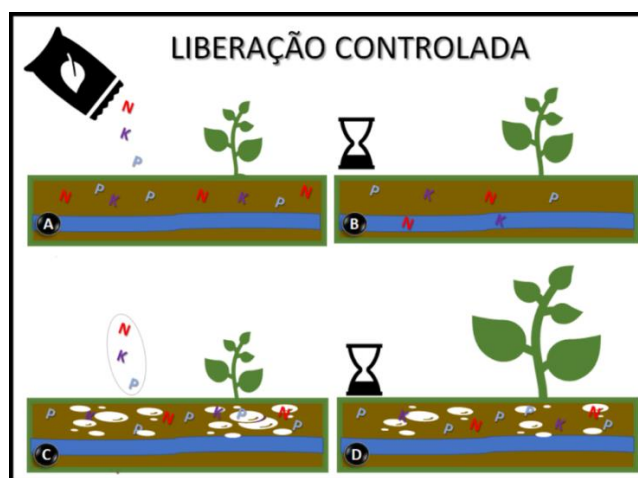
3.1.3 Liberação controlada de micronutrientes NPK em solos

NPK são micronutrientes fundamentais para as plantas, atuando na elaboração dos açúcares e o amido; aumentando a rigidez dos tecidos e a resistência das plantas às pragas e moléstias. No solo atuam melhorando o sistema radicular e possui estreita correlação com o nitrogênio, tornando fundamental sua determinação. O fertilizante mais utilizado é o cloreto de potássio (KCl), geralmente adicionado na forma de fertilizante combinado NPK (nitrogênio, fósforo e potássio).

A liberação controlada de fertilizantes por filmes pode possibilitar a redução da quantidade destes utilizados nas plantações, além disso, pode minimizar ou até mesmo solucionar problemas como contaminação do solo e proliferação de plantas aquáticas em represas devido à lixiviação dos fertilizantes, reduzindo impactos ambientais e custos das plantações. Para assegurar que as doses destes elementos estejam adequadas, normalmente são realizadas análises químicas.

A figura 1 ilustra a diferença entre o processo de liberação de nutrientes no solo por meio de fertilizantes comuns e por meio de filmes de liberação controlada de fertilizantes.

Figura 1: (A) e (B): Uso convencional de fertilizantes de NPK com maior quantidade e perda de material adicionado. (C) e (D): Uso dos filmes de amido com fertilizante de NPK, em sistemas de liberação controlada, com menor quantidade e perda de material adicionado.



(Fonte: Próprio autor).

3.2 Amido

A glicose, molécula orgânica essencial para o metabolismo dos seres vivos, pode ser estocada de várias formas para usos posteriores. Nos animais, esse estoque se dá por meio da molécula de glicogênio, enquanto que nas plantas, esse estoque é realizado pelas moléculas de amido (CAMPBELL, 2000).

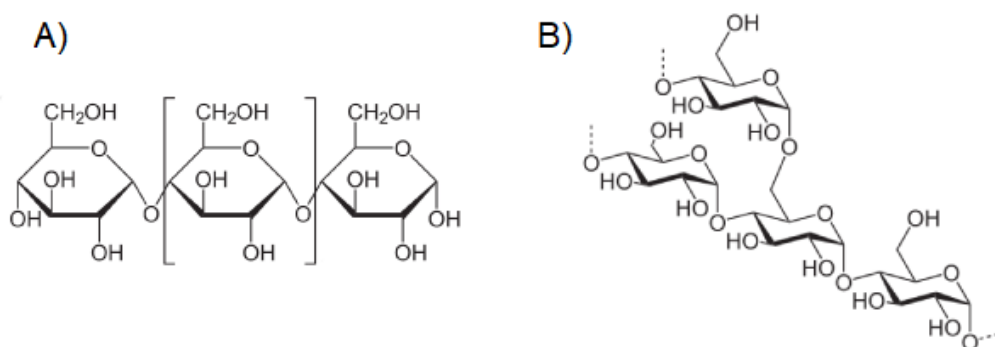
3.2.1 Composição

O amido é um dos polímeros naturais mais abundantes na natureza, sendo a celulose o único componente orgânico que ocorre em maior quantidade naturalmente, apresenta fácil obtenção e baixo custo de produção (BAHRAMI; AMIRI; BAGHERI, 2020), essas características produtivas são um dos principais motivos do grande interesse em pesquisas com esse material (LUCHESE et al., 2018).

Em sua composição encontram-se a amilose e a amilopectina. A amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, originando uma cadeia linear. A amilopectina, por sua vez, é formada por unidades de glicose unidas em α -1,4 e α -1,6, que formam estruturas ramificadas (CAMPBELL, 2000). No geral, a quantidade de amilopectina será sempre maior, em função de suas moléculas serem maior que as de amilose. Dependendo do

tipo de amido, a quantidade de amilopectina pode variar de 75-80% (BROWN & POON, 2005). A figura 2 ilustra as estruturas da amilose e da amilopectina.

Figura 2: (A) Estrutura da amilose. (B) Estrutura da amilopectina.



(Fonte: Adaptado de CAMPBELL, 2000).

3.2.2 Propriedades do amido

A solubilização de um polímero é um processo físico reversível que não altera a estrutura química na cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2013). A solubilização é um processo lento que ocorre em dois estágios. No primeiro estágio, o polímero sólido em contato com o solvente tende a inchar, por meio da difusão das moléculas do solvente para dentro da massa polimérica, formando um gel inchado. Este estágio não ocorrerá se as estruturas químicas do polímero e do respectivo solvente forem muito diferentes (CANEVAROLO, 2013).

No segundo estágio, a entrada de mais solvente leva à desintegração do gel inchado, com a consequente formação de uma solução verdadeira. Este estágio será prejudicado se estiverem presentes, na massa polimérica, cristalinidade, ligações de hidrogênio, ligações cruzadas e as interações polímero-polímero forem maiores que as interações polímero-solvente (CANEVAROLO, 2013).

3.3 Amido termoplástico (TPS)

Os materiais produzidos apenas com amido granular, apresentam alta fragilidade e baixas propriedades mecânicas, devido à presença de ligações de hidrogênio em sua estrutura, essas ligações também dificultam o processamento do amido, fazendo com que sua temperatura de fusão (220 - 240°C) seja superior à sua temperatura de degradação (220°C) (FAN; PICCHIONI, 2020; RUSSELL, 1987).

Portanto, para melhorar a processabilidade do amido, geralmente são empregados um ou mais plastificantes combinados, usados com o amido nativo. Sendo o plastificante mais comum a água, que atua como um plastificante volátil, combinada a um plastificante não volátil, como por exemplo: glicerol, sorbitol, ureia, ácido cítrico, entre outros (GARCÍA et al., 2015; LIU et al., 2009). Com isso é possível obter o amido termoplástico (TPS) que possui propriedades mecânicas aprimoradas, tais qual melhor maleabilidade e maior temperatura de transição vítrea, que possibilitam seu uso em diversas áreas, devido a possibilidade de ser utilizado como substrato de liberação controlada de nutrientes e até mesmo de fármacos (KAHVAND; FASIHI, 2020).

3.4 Plastificantes

Os plastificantes são aditivos utilizados com o intuito de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade do polímero. Além de alterar a flexibilidade do material, o plastificante pode afetar outras propriedades tais como a viscosidade, temperatura de amolecimento, elasticidade e até mesmo a temperatura de transição vítrea (T_g) (RABELLO, 2000).

3.4.1 Água

A água age como plastificante de materiais quando em solução com polissacarídeos, e o conteúdo de água define a localização da T_g (LODGE, 2006). O efeito de plastificação da água pode ser analisado através dos diagramas de estado. Nestes diagramas, a curva contínua de transição vítrea de T_g está em função da concentração de sólidos. O efeito da água na T_g , especialmente em baixos conteúdos de umidade (BONELLI, 1997).

3.4.2 Glicerina

A glicerina é um líquido viscoso, incolor, de gosto adocicado e higroscópico à temperatura ambiente. Está presente em todos os óleos graxos de origem animal e vegetal. Pode ser obtida como subproduto da saponificação, na produção de sabões, ou como subproduto da transesterificação, na produção de biodiesel. É raramente encontrada no estado livre em óleos e gorduras, estando mais presente nas formas de acilglicerídeos (KNOTHE, 2006).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e soluções

Amido solúvel (P.A.), fornecido por Labsynth. Glicerina P.A. (glicerol), fórmula molecular $C_2H_5(OH)_3$, fornecido por Anidrol Produtos para Laboratório. O fertilizante mineral utilizado foi o misto para uso no solo, da marca Dimmy, contendo 10% de íons NH_4^+ (N), 10% de íons P_2O_5 (P) e 10% de íons K_2O (K) e polímero vegetal, especificação de natureza líquida. As soluções foram preparadas com água ultrapura (Sartorius Weighing Technology, Germany) com resistividade de $18,2 M\Omega\text{ cm}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Para a construção das curvas de calibração de íons N utilizou-se os seguintes reagentes: solução de ácido salicílico 5% (feita a partir de ácido salicílico, citrato de Na, NaOH P.A.); nitroprussiato de Na 0,1% e NaOCl 0,15%. Para a construção da curva de P utilizou-se: solução de molibdato de amônio 2% (a partir de molibdato de amônio, subcarbonato de bismuto e H_2SO_4 98% P.A.); solução padrão de P (a partir de KH_2PO_4 P.A.) e ácido ascórbico. Os reagentes para a construção da curva de calibração de íons K foram: soluções diluídas de K (feita a partir de KCl). Todos os reagentes utilizados para o preparo das soluções utilizadas na construção das curvas de calibração foram fornecidos por Êxodo Científica.

4.2 Preparo dos filmes de amido termoplástico com fertilizante (TPS-NPK)

Para a confecção dos filmes de amido termoplástico utilizou-se como matriz, o amido. Como agentes plastificantes foram empregados água e glicerol. O fertilizante NPK foi adicionado em distintas concentrações. As soluções filmogênicas foram preparadas em constante agitação e aquecimento até aproximadamente $80\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura fora mantida por 15 minutos para obter a gelatinização do material. Após preparadas as soluções, volumes pré-determinados foram adicionados com auxílio de uma seringa de vidro de precisão e transferidos para placas de Petri. As placas foram levadas à estufa mantida a $35\text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 24 horas, para realizar a secagem dos filmes.

Foram estudadas três proporções (m/m) de amido e fertilizante em pó, sendo 0% de fertilizante (TPSC), 10% (TPS10), 15% (TPS15) e 20% (TPS20), para comparação dos resultados. A figura 3 ilustra o esquema de preparo dos filmes

Figura 3: Ilustração do preparo dos filmes termoplásticos (TPS).



(Fonte: Próprio autor).

4.3 Caracterização

4.3.1 Espessura

As medidas de espessura foram realizadas a partir de cinco leituras de áreas distintas do filme, escolhidas com a maior dispersão possível. As médias foram calculadas para obter a espessura média do filme. Para as medidas foi utilizado o paquímetro digital, da marca Starrett, modelo N° 799^a-6/150, de 0 – 150 mm, com incerteza de $\pm 0,005$ mm.

4.3.2 Solubilidade

O teste de solubilidade das amostras em água foi realizado a partir da adaptação do método de (GONTARD, 1992). Foram cortados e pesados 2 filmes de cada uma das amostras (TPSC, TPS10, TPS15 e TPS20). Cada uma das amostras fora pesada e, posteriormente, imersa em um Erlenmeyer de 125 mL ± 5 mL com 50 mL de água deionizada e mantida por 24 horas a temperatura ambiente.

Concluída a etapa anterior, os discos foram retirados da água e secos, em temperatura, ambiente por 4 horas. Depois, elas foram pesadas novamente para determinar a massa que não foi solubilizada em água. Para calcular a porcentagem de material solubilizado foi utilizada a equação:

$$\%MS = \frac{MI-MS}{MI} \times 100\% \quad (1)$$

Onde %MS é a porcentagem de material seco solubilizado, MI é a massa inicial da amostra (em gramas) e MS é a massa da amostra seca após a solubilização (em gramas).

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho

A caracterização qualitativa de grupo funcionais presentes nas amostras foram realizadas com a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O aparelho utilizado foi um Espectrômetro Nicolet Summit FTIR 200, situado no laboratório FINEP 1, Laboratório de Materiais Nanoestruturados da UFSCar, campus Sorocaba. Para a caracterização geral dos filmes as medidas foram feitas no modo transmissão. As análises de fotodegradação foram feitas no modo ATR. Os estudos foram feitos utilizando 126 varreduras, resolução nominal de $4,0\text{ cm}^{-1}$, na faixa de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

4.3.4 Ângulo de Contato

Os polímeros naturais são muito sensíveis à água e seu carácter hidrofóbico tende a diminuir ou aumentar, em função dos aditivos neles incorporados (DEBEAUFORT; VOILLEY, 2009). A fim de analisar as interações dos filmes obtidos com a água, realizou-se a análise do ângulo de contato e posterior análise estatística dos dados obtidos.

A molhabilidade dos filmes foi medida pela técnica da gota séssil em um goniômetro Ramé Hart (modelo 100-00) com água deionizada, situado no laboratório de ensino de Física da UFSCar, campus Sorocaba. Para cada amostra, três gotas de água foram depositadas em diferentes pontos da superfície, cada uma com 10 medidas de ângulo de contato (CA). Os resultados corresponderão à média das 30 medições.

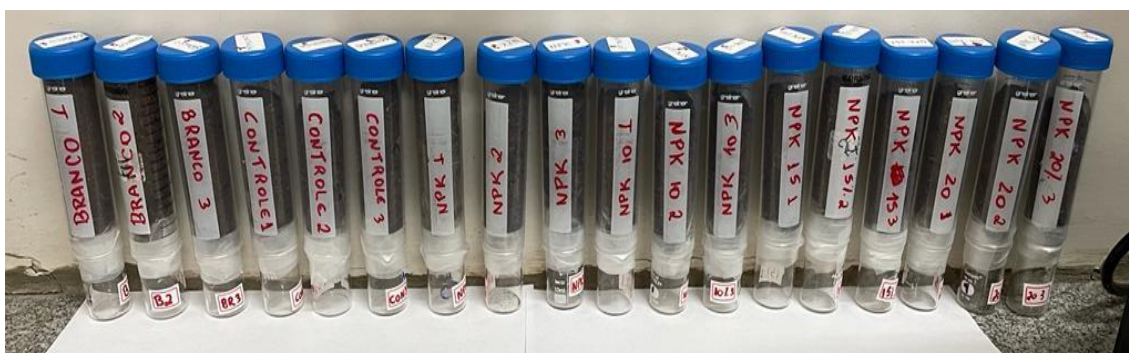
4.3.5 Retenção

A retenção de água no solo se mostra necessária não apenas para que se mantenha uma constante umidade no solo, mas também para que seja evitada a rápida lixiviação dos íons ali presentes em épocas de enxurradas. Os testes de retenção foram adaptados de (SENNA et al., 2015). Neste método, procurou-se simular as condições reais de uma lixiviação de solo, por meio de tubos Falcon com 27,3 mm de diâmetro, com capacidade para $45,00 \pm 1,25\text{ mL}$,

completados com terra para adubação orgânica, da marca Dubom. O fundo dos tubos foi devidamente cortado e, logo após, preenchido com lã de vidro, a fim de se obter um sistema de filtração simples. A figura 4 mostra o resultado dos sistemas de lixiviação, para algumas amostras.

Os filmes, com raios próximos do diâmetro dos tubos e com massas iguais, foram enterrados aproximadamente 15 mm abaixo da superfície de terra. A amostra contendo apenas NPK líquido também teve a massa de NPK medida antes da adição desta ao solo. O teste foi realizado em duplicatas, tendo como método a adição de 10 mL de água destilada em intervalos de 5 em 5 minutos.

Figura 4: Sistemas de lixiviação, construído com tubos Falcon, terra orgânica, lã de vidro e béqueres de 10 mL.



Fonte: (próprio autor).

4.3.6 Construção da curva de calibração do fertilizante NPK em UV-VIS

A liberação do fertilizante de NPK fora monitorada por UV-vis, usando espectrofotômetro no UV-vis (Thermo Scientific, Genesys), situado no laboratório FINEP 1, Laboratório de Materiais Nanoestruturados da UFSCar, campus Sorocaba. Uma curva de calibração padrão foi construída a partir de várias soluções dos principais íons presentes nos fertilizantes convencionais (NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+). Em todas as medidas, uma cubeta de quartzo de 3,0 mL foi usada. A curva de calibração é calculada através da absorbância para soluções de fertilizante e por meio desse resultado é realizado o acompanhamento, pela lei de *Lambert-Beer*, da liberação do fertilizante em diferentes concentrações.

4.3.6.1 Construção da curva de calibração de N

Para o preparo da curva de calibração de nitrogênio, pipetou-se 1,0 mL de solução padrão de NH_4^+ , 1,0 mL de solução de ácido salicílico (5%), 1,0 mL solução de nitroprussiato de Na (0,1%) e 1,0 mL da solução de NaOCl (0,15%) em um tubo de ensaio com mais 6,0 mL de água (EMBRAPA, 2009).

4.3.6.2 Construção da curva de calibração de P

Na construção da curva de calibração de P, foram preparadas: a) uma solução de molibdato de amônio 2%, a partir da dissolução de 20 g de $(\text{NH}_4^+)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24}$ P.A. em 200 mL de água e b) uma solução contendo 500 mL de H_2O , 2 g de subcarbonato de bismuto e 150 mL de H_2SO_4 98% P.A. Misturar ambas em um frasco de 1 L e completar com água destilada.

Pipetou-se 10 mL da solução diluída de molibdato (300 mL da solução citada anteriormente deve ser transferida para um frasco de 1 L, completo com H_2O até a marca do menisco), 5 mL da solução padrão de P (feita com 4,3928 g de KH_2PO_4 , com a adição de 3 mL de H_2SO_4 em um béquer de 1 L, completado com H_2O), uma pitada de ácido ascórbico P.A. e agitou-se bem a mesma (EMBRAPA, 2009).

4.3.6.3 Construção da curva de calibração de K

A curva de calibração para a identificação de íons K no espectrofotômetro de chama foi construída a partir de soluções de concentrações conhecidas de KCl. Primeiro preparou-se uma solução 1.000 mg L^{-1} , a partir de 1,9067 g de KCl P.A. em 500 mL de água destilada. A partir desta solução, se obteve, por meio de diluição, soluções com concentrações: 500 mg L^{-1} ; 250 mg L^{-1} ; $62,5 \text{ mg L}^{-1}$; $31,25 \text{ mg L}^{-1}$; $15,62 \text{ mg L}^{-1}$ e $7,81 \text{ mg L}^{-1}$ (EMBRAPA, 2009).

4.3.7 Acompanhamento por UV-VIS da liberação de íons por lixiviação

Os testes de liberação controlada foram realizados em duplicata a temperatura ambiente e pH neutro, adaptando o método descrito por (HIMMAH; DJAJAKIRANA; DARMAWAN, 2018). Neste método, procurou-se simular as condições reais de uma lixiviação de solo, por meio do sistema terra-filmes citados na seção 4.3.5. Ao longo de quatro semanas, avaliou-se a quantidade de íons N (NH_4^+), P (H_2PO_4^-) e K (K^+) presentes nos sistemas de lixiviação. Foi despejado, semanalmente, 10 mL de água destilada no topo dos tubos Falcon e

estas foram coletadas após percolação para posterior análise, por meio da técnica de espectrofotometria UV-vis. Para o teste de liberação de íons K^+ utilizou-se o fotômetro de chamas.

4.3.8 Acompanhamento por UV-VIS da liberação de íons em água

As amostras foram imersas em água, com agitação constante e moderada. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo distintos no período de acordo com a liberação dos filmes, segundo a metodologia adaptada da literatura (EMBRAPA, 2009). Para validar os testes de liberação, foram utilizados filmes com massas iguais. O teste de liberação de íons NH_4^+ e $H_2PO_4^-$ foi realizado em UV-vis, enquanto que o teste de liberação de íons K^+ utilizou o fotômetro de chamas.

4.3.9 Fotodegradação

Os filmes foram fixados entre anéis metálicos de aproximadamente 2 cm, e expostos à luz UVSE. Foi mantida uma distância de 20 cm das lâmpadas fluorescentes, UV-C, germicidas, de 15 W de potência, com emissão máxima no comprimento de onda de 254 nm, energia incidente de $610 \pm 10 \mu W.cm^{-2}$. Para isso um equipamento *labmade* foi utilizado. Os filmes foram analisados diariamente através de fotos e espectros FTIR até o momento em que a fotodegradação atingisse um grau que não permita mais a manipulação dos filmes.

4.3.10 Biodegradação

A biodegradação dos filmes foi observada após o período de três meses. Dentro deste intervalo, 10 mL de água destilada foi adicionada semanalmente, a fim de se manter a umidade do meio constante. Ao final do terceiro mês, os filmes foram desenterrados para a quantificação da massa restante.

5 RESULTADOS

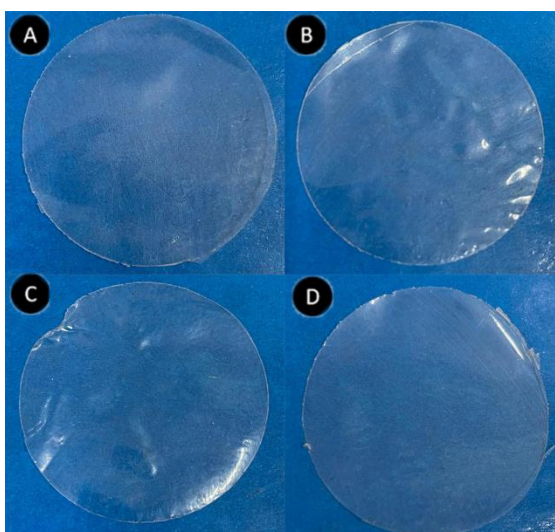
5.1 Preparo dos filmes

Após uma série de adaptações de métodos como os de (DE S. M. DE FREITAS et al., 2021) e (HIMMAH; DJAJAKIRANA; DARMAWAN, 2018), na busca por uma formulação que atingisse os objetivos deste trabalho, chegou-se à conclusão de que as proporções amido/glicerina não deveriam ser alteradas e que a quantidade de fertilizante para cada uma das formulações almejadas (10%, 15% e 20%) deveria ser adicionada de tal forma que esta proporção massa/massa sempre fosse mantida em 3% de amido e 1% de glicerina. O que veio a ser alterada em função da quantidade de fertilizante adicionada foi apenas a quantidade (também em massa) de água.

Também se optou por substituir o convencional fertilizante sólido, em grânulos, por fertilizante líquido, a fim de obter uma melhor homogeneização do filme, em sua produção. O resultado foram filmes de amido termoplástico (TPS), como observados na figura 5, com as propriedades convencionais já observadas por outros autores, tais quais (SENNA et al., 2015) e (LUCHESE et al., 2015), com alta maleabilidade, brilhantes e com estruturas homogêneas. Os filmes contendo 20% de fertilizante NPK em sua composição se mostraram levemente mais rígidos e apresentaram uma maior resistência em desgrudar das placas de Petri.

Figura 5: Filmes TPS obtidos para o presente trabalho:

a) TPSC; b) TPS10; c) TPS15 e d) TPS20.



Fonte: (Próprio autor).

5.2 Espessura

Analisar a espessura dos biofilmes se faz necessária para validar as comparações deles, nos testes subsequentes. Para tanto, cinco medidas de diferentes partes de cada filme foram realizadas e uma média entre elas foi calculada, juntamente com seus desvios padrões.

Tabela 1: Espessura dos filmes produzidos, com seus respectivos desvios padrões.

Biofilme	Espessura
TPSC	0,064 ± 0,019
TPS10	0,022 ± 0,019
TPS15	0,066 ± 0,008
TPS20	0,096 ± 0,037

(Fonte: Próprio autor).

Como mostrado na Tabela 1, os filmes possuem espessuras diferentes. Para os filmes contendo maior % de NPK houve um aumento na espessura dos mesmos, em conformidade com as quantidades de fertilizante que foram adicionadas. Já o filme TPSC, possui espessura semelhante ao filme TPS15.

As diferentes espessuras dos filmes podem ter se dado devido a dois fatores:

- 1) no caso dos filmes onde houve o aumento gradativo da concentração de fertilizante (TPS10, TPS15 e TPS20), a presença de íons na formulação faz com que ocorra a maior absorção de água por estes, aumentando assim sua pressão osmótica e, conseqüentemente, menos água é perdida no processo de evaporação em estufa, durante sua produção (LUCHESE et al., 2015);

- 2) no caso do filme controle, onde sua espessura se mostrou significativamente maior que a do TPS10, pode-se atribuir este resultado à sua morfologia, pois filmes de amido contém amilose, que tendem a formar muitos emaranhamentos entre suas cadeias, como relatado por (DELLA VALLE et al., 1998). Este efeito também foi observado, por meio de análises morfológicas, nos filmes TPS controle de (LUCHESE et al., 2015), que também possuíram espessura maior em relação aos filmes carregadores de substratos.

A incorporação de aditivos aos filmes, em primeiro momento, tende a fazer com que o amido natural sofra despolimerização, por meio do enfraquecimento de suas ligações hidrogênio, e muitas das estruturas de amilose e amilopectina podem facilmente ser liberadas para o meio, durante o momento de sua produção (SPADA et al., 2012), o que também pode explicar a diminuição inicial da espessura do filme controle para o filme TPS10.

5.3 Solubilidade

Por meio da equação (1), calculou-se a porcentagem de filme solubilizada para cada uma das amostras analisadas. Os dados referentes a esse teste estão relacionados na tabela 2, abaixo.

Tabela 2: Massa (em porcentagem) solubilizada de cada amostra dos filmes TPS.

	Porcentagem Solubilizada (%)
TPSC	26,9337
TPS10	35,4133
TPS15	38,4021
TPS20	40,4327

Fonte: (Próprio autor).

Sabe-se que a glicerina, atuando como plastificante, interage com a estrutura do amido de forma a aumentar o espaço entre suas estruturas poliméricas, facilitando a migração destas para o meio aquoso (MATTA et al., 2011), ou seja, aumentando assim sua solubilidade. Observando a tabela 3, ainda foi possível perceber uma relação entre a solubilidade dos filmes com a quantidade de fertilizante adicionada. No geral, quanto maior a concentração de fertilizante, maior a solubilidade do TPS.

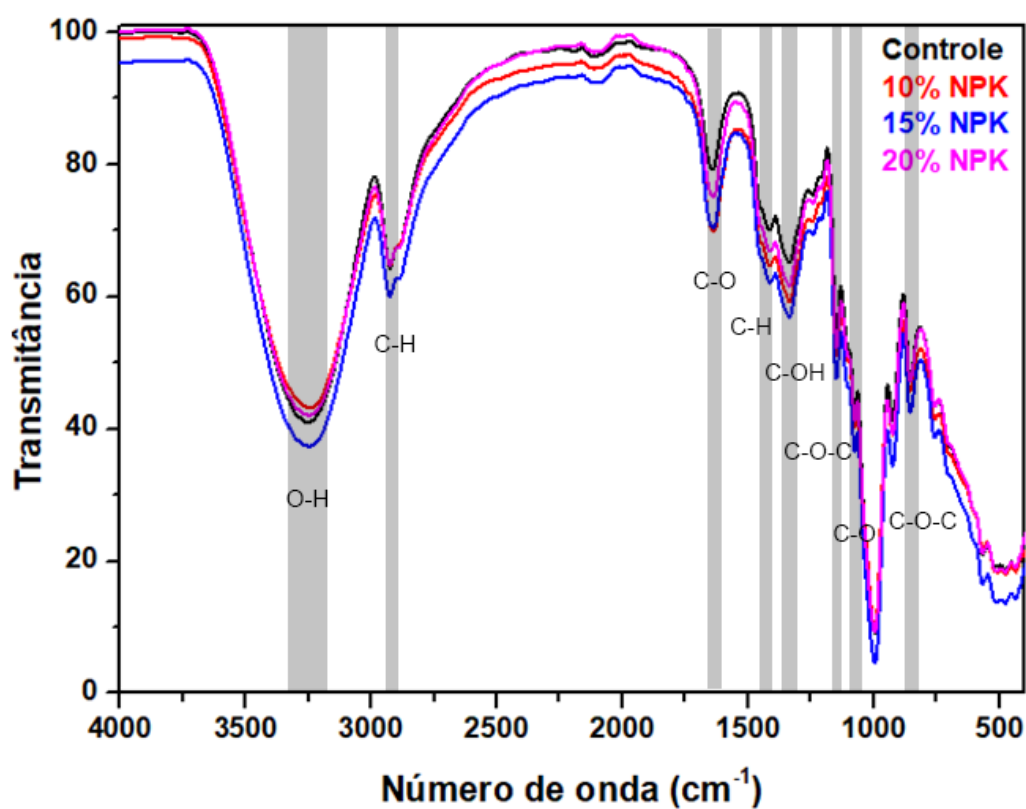
A interação do amido com a água é influenciada pela proporção amilose/amilopectina, como foi relatado por (SINGH; SINGH, 2003), justamente com características como a distribuição de massa molecular e conformação de suas moléculas. A análise de espessura na seção 5.2 mostrou que essa razão é

alterada em função da adição de fertilizantes NPK, o que também explica a maior solubilidade dos filmes TPS com concentrações maiores de íons.

5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A fim de se obter conclusões acerca da composição química dos filmes TPS realizou-se a análise de espectroscopia no infravermelho. A figura 6 ilustra os espectros obtidos para as amostras de filme contendo diferentes concentrações de NPK, além do controle.

Figura 6: Espectros de FTIR para os diferentes filmes, em diferentes concentrações de NPK, obtidos no modo transmitância.



Fonte: (Próprio autor).

As curvas observadas na figura 6 são muito semelhantes aos do amido natural (ABDULLAH et al., 2018), com absorção dos mesmos comprimentos de onda. As diferenças entre os espectros dos filmes com o dos tipos mais comuns de amido se encontram apenas nas intensidades de absorção. A mais notável é o maior alcance de absorção na região correspondente aos comprimentos de onda entre 3600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} .

A presença do NPK não alterou significativamente nenhuma banda em relação ao controle. As bandas das quatro amostras são muito semelhantes, até mesmo pelo fato de que há pouca variação nas composições pela presença do NPK. As bandas mais significativas se referem aos grupos hidroxilas (entre 3600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1}), às ligações C-O que estão associadas a grupos hidroxila (1600 cm^{-1}) e às ligações C-O-C presentes nos anéis cíclicos da estrutura do carboidrato (entre 750 cm^{-1} e 1000 cm^{-1}).

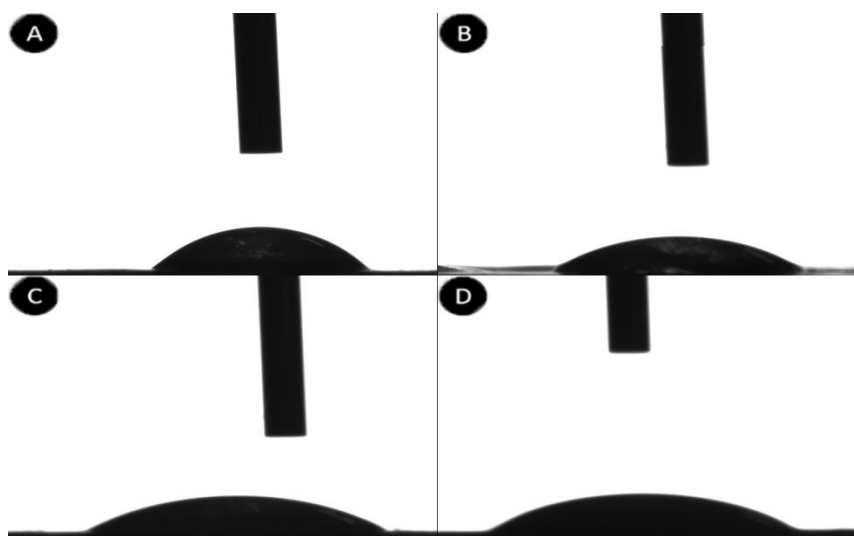
As bandas com picos mais próximos do comprimento de onda de 3600 cm^{-1} se devem a presença de hidroxilas “livres”, ou seja, não associadas a ligações hidrogênio, enquanto que as bandas com picos mais próximos de 3300 cm^{-1} ocorrem devido ao estiramento nos grupos hidroxila causadas por ligações hidrogênio (SOLOMONS, FRYHLE & SNYDER, 2018).

Foi relatado por (VAN et al., 1995) que as bandas com alcance entre 1000 e 1050 cm^{-1} também se relacionam com as estruturas cristalinas de amilose que podem estar presentes nos filmes de amido, pois, apesar de considerado amorfo, o amido possui alguma estruturas cristalinas. Estas estruturas, inclusive, são afetadas pela presença de glicerina, como já foi relatado por (YANG et al., 2010)

5.5 Ângulo de contato

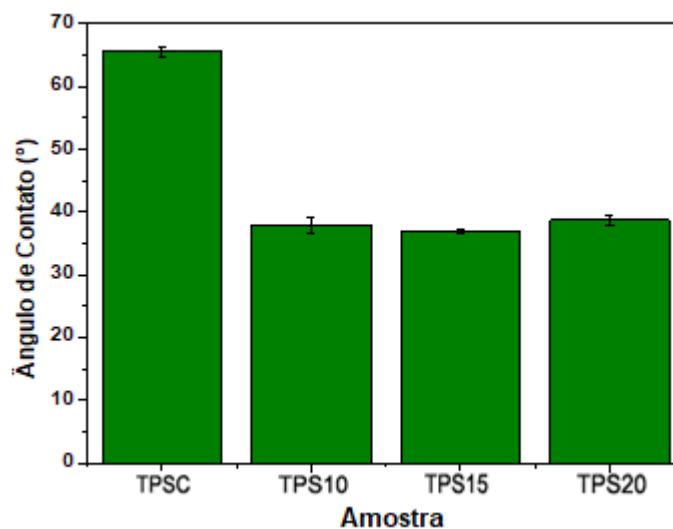
A figura 7 ilustra os resultados obtidos da interação do filme TPS controle e daqueles contendo diferentes concentrações de fertilizantes NPK em sua composição analisados no goniômetro. A figura 8, por sua vez, ilustra graficamente o valor do ângulo de contato obtido a partir destas análises. Para cada filme, realizou-se a medição 30 vezes e a média aritmética foi calculada.

Figura 7: Análise de ângulo de contato das gotas de água com os filmes: a) TPSC; b) TPS10; c) TPS15 e d) TPS20.



(Fonte: Próprio autor).

Figura 8: Ângulo de contato das gotas de água, em função das concentrações de NPK nos filmes produzidos, expressa graficamente.



(Fonte: Próprio autor).

Por meio da análise da figura 7, é possível perceber que o filme controle possui maior caráter hidrofóbico, devido a maior abertura do ângulo interno de contato, formado por sua interação com a água. Analisando o gráfico da figura 8, observa-se que o ângulo de abertura do filme controle é de 65,63°. Este ângulo sofreu uma diminuição de 42,34%, 43,70% e 41,05%, respectivamente, nos

filmes TPS10, TPS15 e TPS20, indicando o aumento do caráter hidrofílico, em relação ao filme controle.

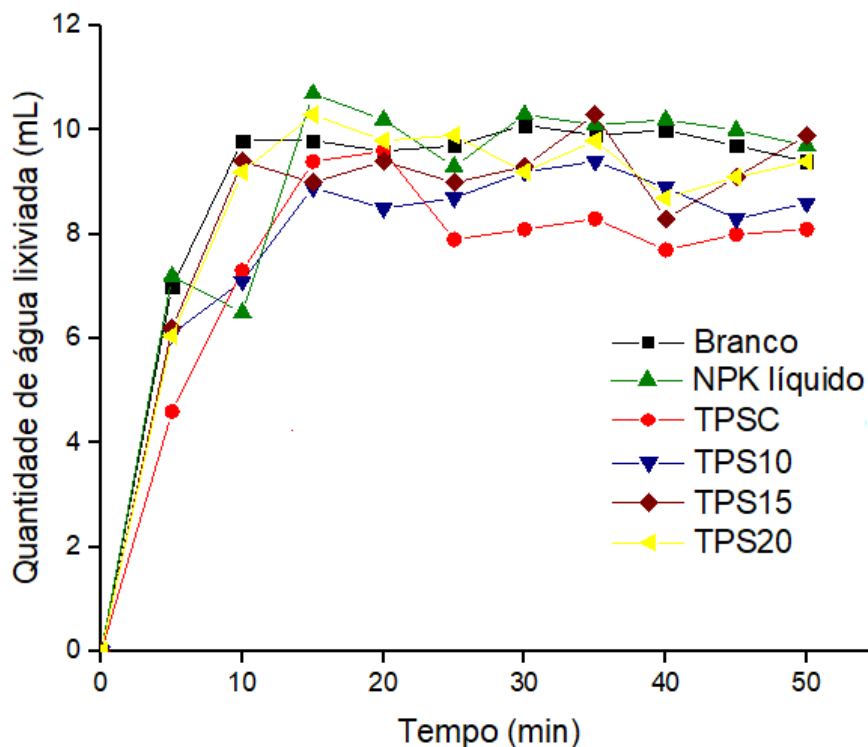
A fim de avaliar a significância dessas diferenças obtidas na figura 8 foi realizado o teste ANOVA, que compara o quão distante as médias das amostras estão de uma média global. Realizou-se o teste T, a fim de comparar essa significância entre os grupos de análises. Neste teste, se o valor de P bi-caudal for menor que 0,05, então há uma diferença significativa entre os grupos de médias analisados (FERREIRA; PATINO, 2015). Comparando apenas os grupos de 10%, 15% e 20%, tem-se que a maior diferença entre grupos (menor valor de P bi-caudal) ocorre entre os filmes 15% e 20%. A menor diferença de hidrofobicidade, por sua vez, ocorre entre os filmes TPS10 e TPS20, mas ainda assim, se mostram significativas (com valor P bi-caudal menor que 0,05).

No geral, pode-se atribuir a diminuição do caráter hidrofóbico dos filmes TPS à adição de fertilizantes NPK. A presença de íons eletricamente carregados faz com que a interação dos filmes com a água aumente, devido ao aumento de interações secundárias. A morfologia dos filmes TPS é, no geral, amorfa, porém, há a possibilidade de redes cristalinas de amilose estarem presentes nos mesmos, como já foi comentado na seção 5.4, o que pode vir a impedir inclusive a ação destes íons e até mesmo dos plastificantes (glicerina e água) em torná-los mais hidrofílicos (MATTA et al., 2011). Isso pode explicar a diferença significativa, porém, sem relação linear, da hidrofobicidade dos filmes TPS10, TPS15 e TPS20.

5.6 Retenção de água

Os volumes de água que passaram pelos tubos Falcon foram coletados antes de cada nova adição, a cada 5 minutos. A figura 9 mostra as médias das quantidades de água, em duplicatas, coletadas ao longo do período de 50 minutos.

Figura 9: Quantidade de água lixiviada pelo solo das amostras, ao longo de 50 minutos de análise.



(Fonte: Próprio autor).

É notável, por meio dos dados da figura 9, que todos os tubos contendo filmes possuem uma melhor capacidade de retenção de água, principalmente nos dez minutos iniciais. Na amostra do branco e na amostra contendo apenas NPK líquido, ou seja, nas duas amostras sem filme TPS, a retenção foi bem parecida, sendo de 30% para o branco e 28% para o NPK líquido. Os filmes com aditivos apresentaram retenção de água de 39%, 38% e 39,5%, respectivamente, para as amostras TPS10, TPS15 e TPS20. O filme TPSC, por sua vez, apresentou uma retenção de 54% da água, nos primeiros 5 minutos de teste.

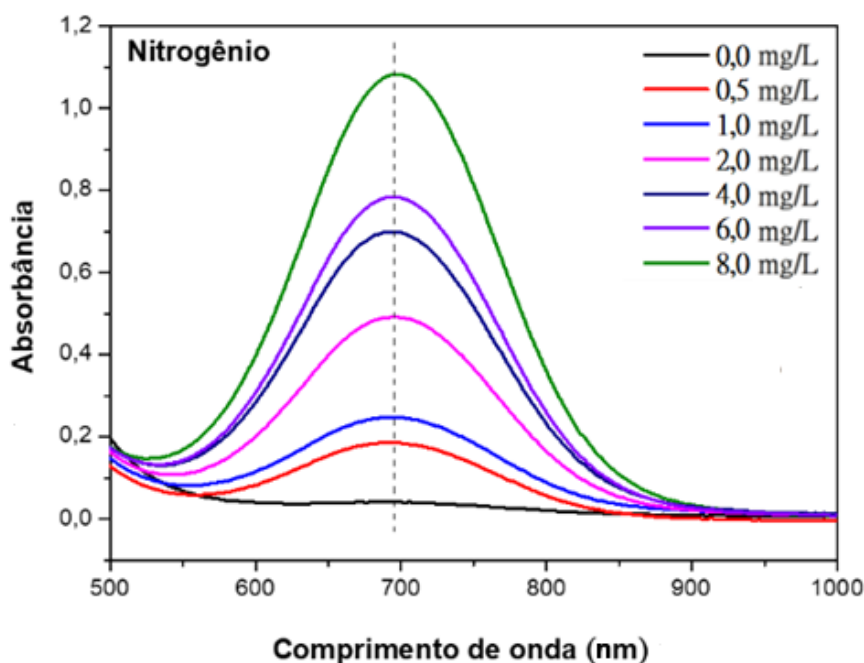
Pode-se atribuir a melhor retenção de água pelo filme controle às conclusões apresentadas na seção 5.3, onde foi possível perceber que a maior concentração de íons no filme faz com que este tenha maior quantidade de massa solubilizada. Ao sofrer uma diminuição em sua massa, ainda que pouca, o filme é capaz de permitir maior passagem de água para as regiões do solo abaixo de onde ele se encontra enterrado.

5.6 Construção das curvas de calibração

A fim de verificar o potencial de liberação de íons nos filmes TPS, foram realizados testes de liberação de íons em água e em terra, nos quais as quantidades de íons foram quantificadas por meio de análises UV-vis e de fotômetro de chamas. Para tanto, foi necessária a construção de uma curva analítica de calibração para cada um dos íons de interesse.

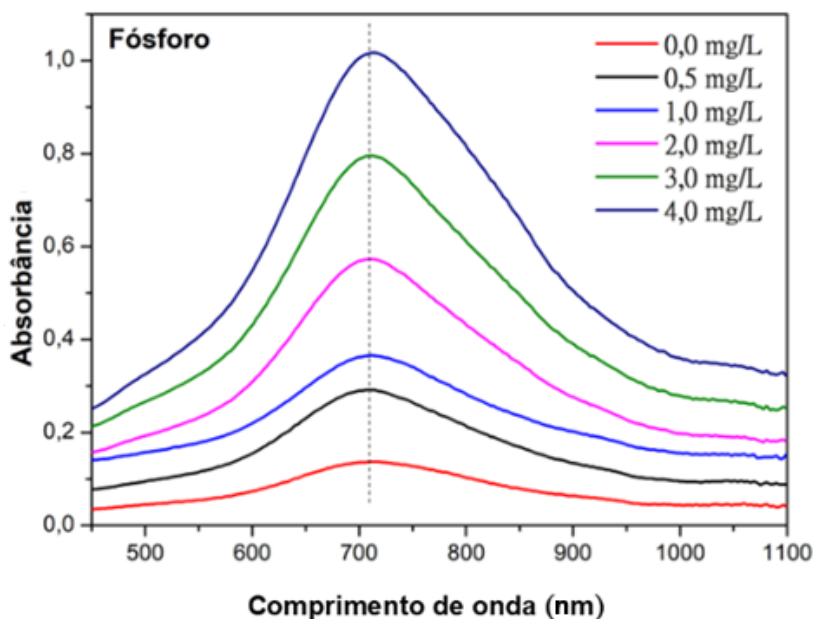
A partir de soluções de concentrações conhecidas obteve-se, por meio da técnica de espectrofotometria UV-vis, as curvas de absorção observadas nas figuras 10 e 11 para os íons NH_4^+ , e H_2PO_4^- , respectivamente.

Figura 10: Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons NH_4^+ .



Fonte: (Próprio autor).

Figura 11: Espectros de absorção obtidos a partir de soluções de concentração conhecidas de íons H_2PO_4^- .



Fonte: (Próprio autor).

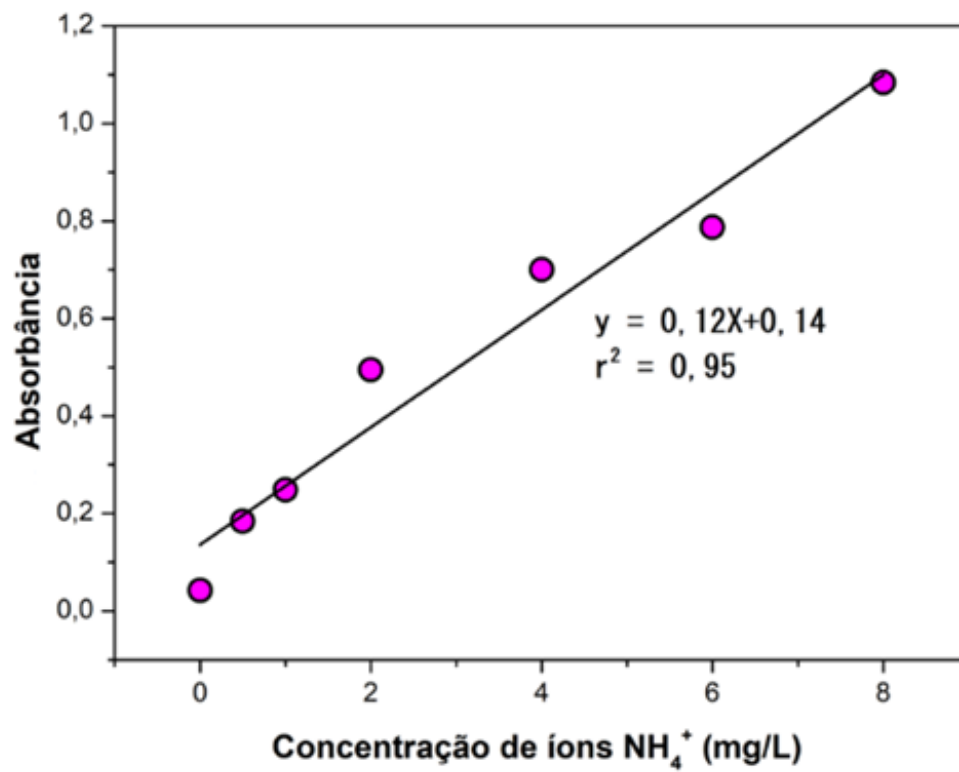
Os espectros de absorção da figura 10 relacionam a intensidade de absorbância de determinados comprimentos de onda (500-1000 cm^{-1}), para cada concentração pré-determinada de solução de azul-de-salicílico, que possui absorção na faixa 700 nm, e é formado após a reação de ácido salicílico e NaOCl com os íons NH_4^+ , presentes anteriormente em solução descrita na seção 4.3.6.1. Os íons NH_4^+ são medidos, então, de forma indireta.

Seguindo uma metodologia semelhante, buscou-se construir uma curva analítica de calibração para fósforo (figura 11), por meio de soluções de concentrações conhecidas destes. A seção 4.3.6.2 descreve o preparo da solução contendo íons H_2PO_4^- , MoO_4^{2-} e VO_3^{2-} , que reagem entre si, formando um complexo de coloração amarelada e identificados por meio da absorção de comprimentos de onda próximos a faixa de 700 nm.

A partir das curvas de absorção apresentadas nas figuras 10 e 11, foi possível realizar a construção das curvas analíticas (figuras 12 e 13) para os íons NH_4^+ e H_2PO_4^- , cuja função é correlacionar a absorbância de determinado comprimento de onda (específica para cada íon em questão) *versus* concentração de solução. Construiu-se também a curva de calibração para os íons K^+ (figura 14), por meio

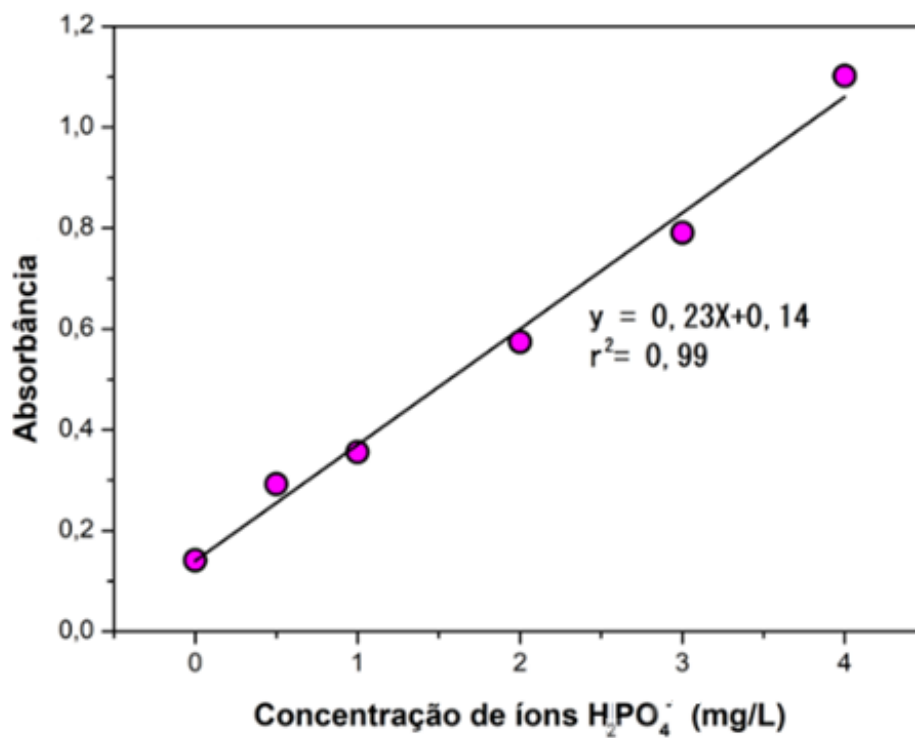
do fotômetro de chamas, utilizando soluções diluídas de KCl, como descrito em 4.3.6.3.

Figura 12: Curva analítica para os íons NH_4^+ a serem analisados por UV-vis.



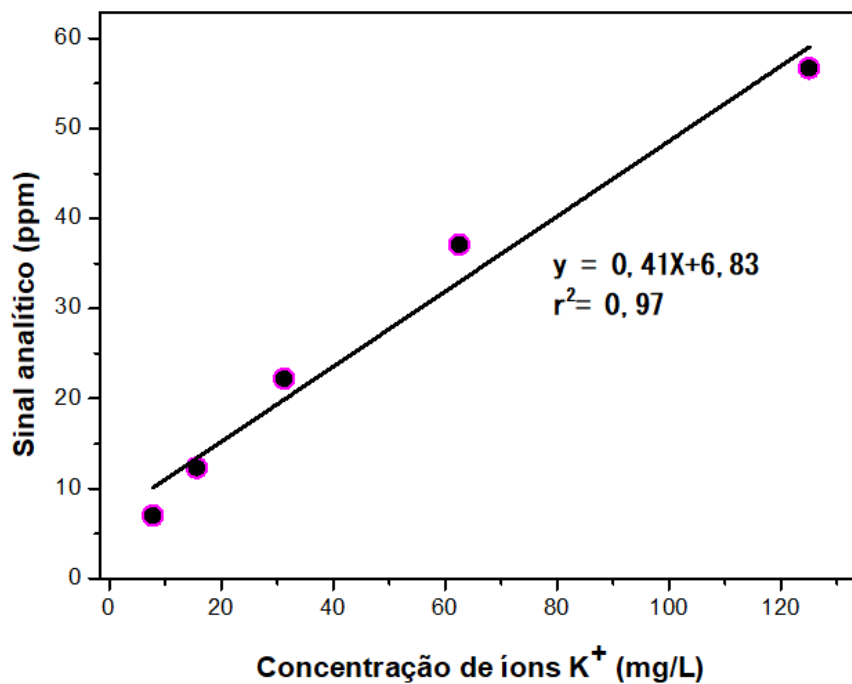
Fonte: (Próprio autor).

Figura 13: Curva analítica para os íons H_2PO_4^- a serem analisados por UV-vis.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 14: Curva analítica para os íons K^+ a serem analisados pelo fotômetro de chamas.



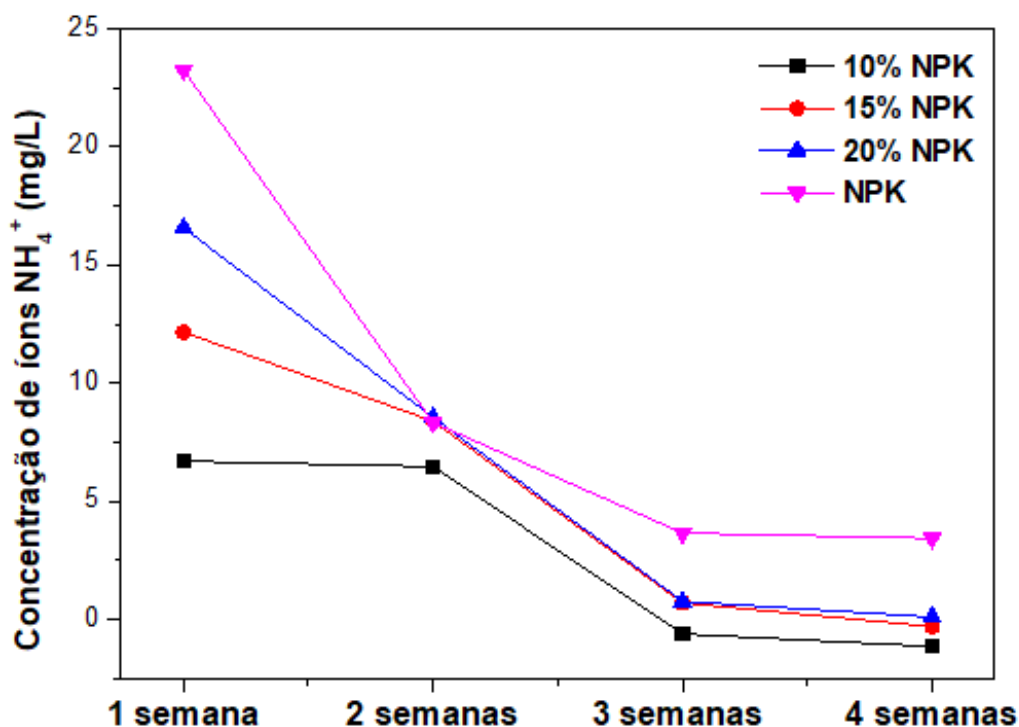
Fonte: (Próprio autor).

Todos os valores de R^2 , que é o coeficiente de determinação, nas três curvas analíticas obtidas, se encontram acima de 0,9. Este valor pode variar de -1 a 1 e quanto mais perto ele está de 1, mais perfeita é a linearização dos pontos do gráfico, indicando maior acurácia das curvas obtidas e dos dados das amostras que serão analisadas por UV-vis e fotômetro de chamas.⁷

5.7 Lixiviação

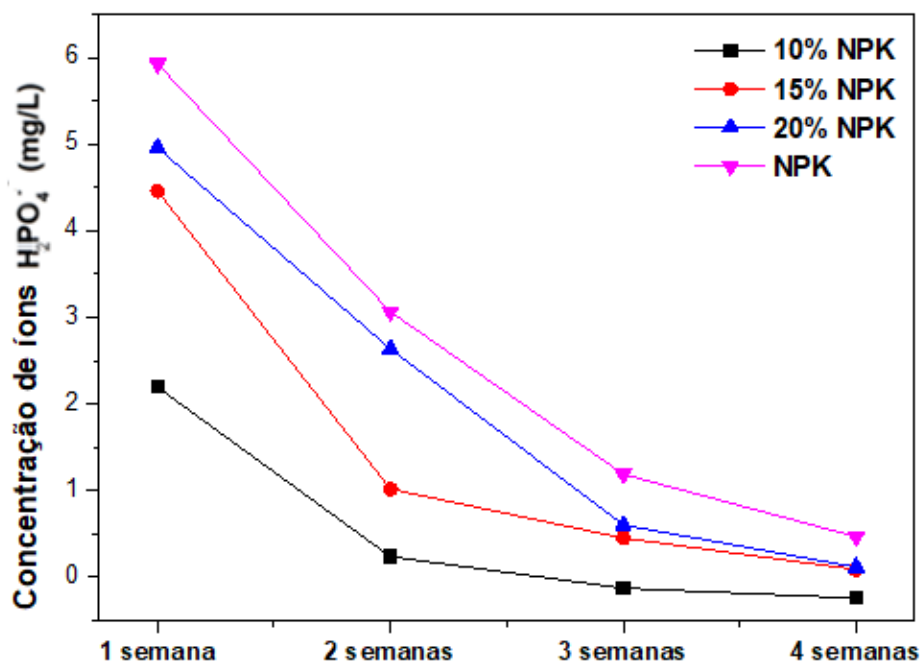
A partir das curvas analíticas obtidas na seção 5.6, construiu-se os gráficos das figuras 15, 16 e 17, a fim de ilustrar as concentrações de íons NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+ liberados, em mg L^{-1} , lixiviadas semanalmente, durante o intervalo de quatro semanas, para cada amostra.

Figura 15: Gráfico da concentração de íons NH_4^+ , obtidos por meio da técnica UV-vis, para cada uma das amostras, ao longo das quatro semanas analisadas.



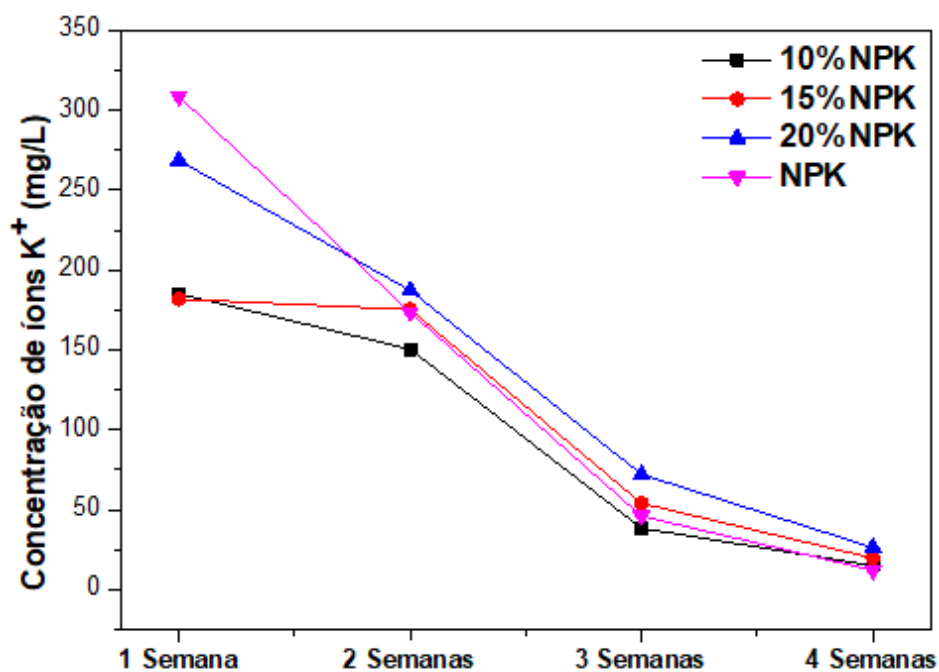
Fonte: (Próprio autor).

Figura 16: Gráfico da concentração de íons H_2PO_4^- , obtidos por meio da técnica UV-vis, para cada uma das amostras, ao longo das quatro semanas analisadas.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 17: Gráfico da concentração de íons K^+ , obtidos por meio do fotômetro de chamas, para cada uma das amostras, ao longo das quatro semanas analisadas.



Fonte: (Próprio autor).

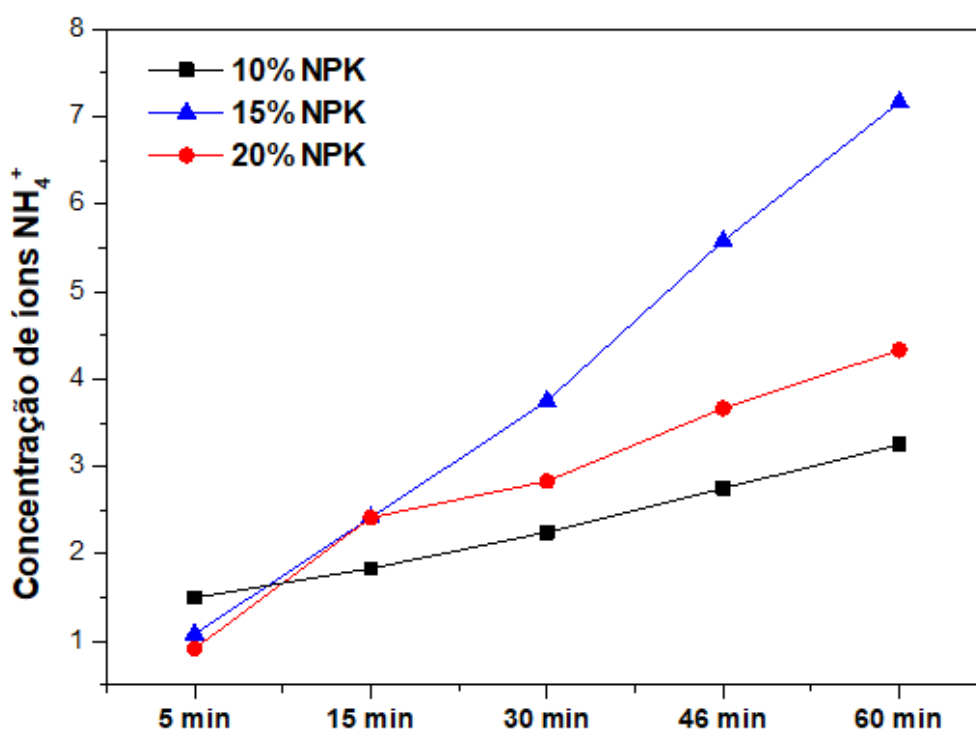
Por meio de uma rápida análise das figuras 15 e 16, é possível perceber que a quantidade de íons NH_4^+ e H_2PO_4^- presentes nas soluções lixiviadas das amostras contendo os filmes TPS é sempre menor do que a quantidade de íons presentes nas amostras contendo apenas NPK líquido. É possível perceber em nos três gráficos de concentração que há uma diminuição significativa da concentração de íons lixiviados por semana.

As quantidades de liberação de íons NH_4^+ pelos filmes TPS15 e TPS20 são bem semelhantes (figura 14) e a liberação maior de íons K^+ (figura 17) por estes filmes em relação à amostra com NPK livre, após a primeira semana, pode ter ocorrido devido à questões da alta mobilidade destes íons em solo úmido (AULAKH et al., 2000). Os íons de nitrogênio e de potássio possuem alta mobilidade e, mesmo em suas formas não trocáveis, que podem estar presentes também no solo fértil utilizado para este experimento, podem ser facilmente lixiviado, quando há um excesso destes no meio (AULAKH et al., 2000).

5.8 Liberação em água

As figuras 18, 19 e 20 comparam diretamente as concentrações de íons NH_4^+ , H_2PO_4^- e K^+ , liberadas em meio aquoso, por cada uma das composições de filmes TPS durante o intervalo de uma hora.

Figura 18: Gráfico da concentração de íons NH_4^+ , obtidos por meio da técnica UV-vis, para cada uma das amostras, ao longo do período de uma hora.

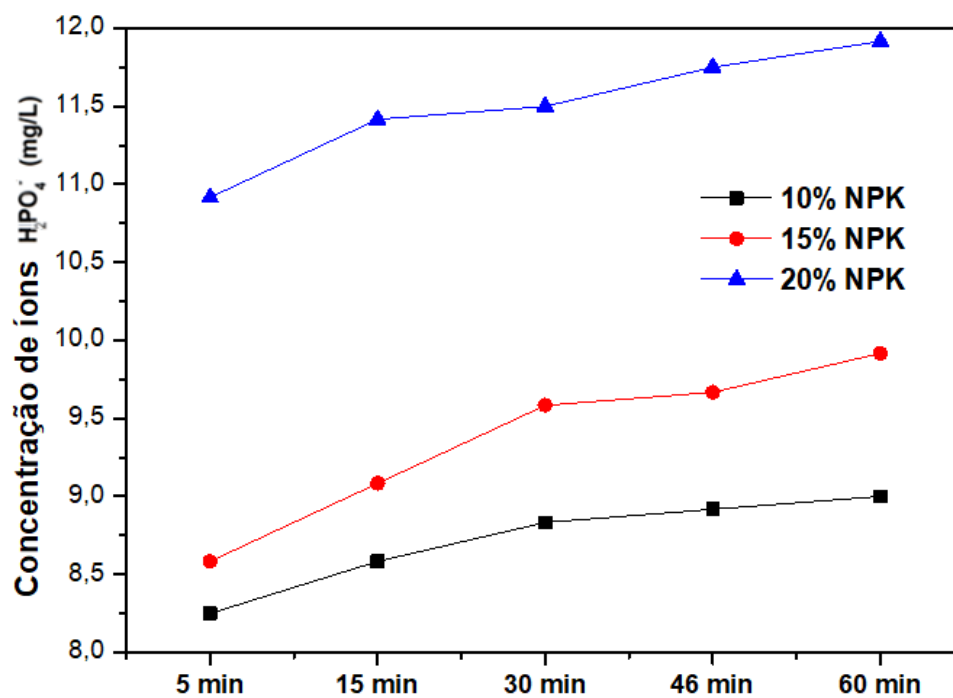


Fonte: (Próprio autor).

A figura 18, entretanto, ilustra uma liberação maior de íons amônio pelo filme TPS10 e mais baixa pelo filme TPS20, após o intervalo de 5 minutos. O filme TPS10, porém, mantém uma taxa de liberação mais controlada do que os outros filmes e, após o intervalo de uma hora, foi o que menos liberou íons para a solução.

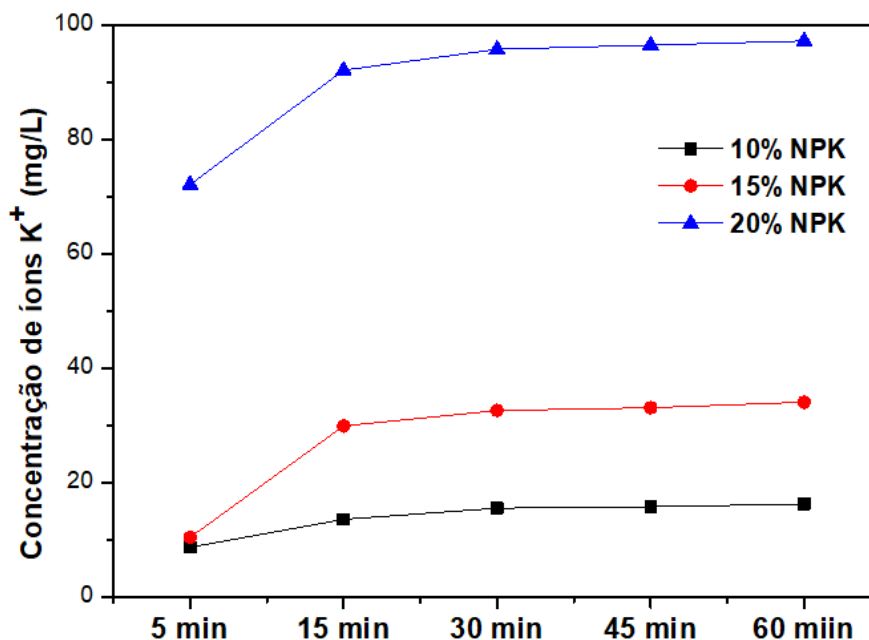
O filme TPS15, por sua vez, após o intervalo de 5 minutos libera íons NH_4^+ em uma taxa muito mais rápida que todas as outras amostras e, após o intervalo de uma hora, chega a marca de $7,2 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que o filme TPS20 não chegou a liberar nem $4,5 \text{ mg L}^{-1}$ de íons amônio em solução.

Figura 19: Gráfico da concentração de íons H_2PO_4^- , obtidos por meio da técnica UV-vis, para cada uma das amostras, ao longo do período de uma hora.



Fonte: (Próprio autor).

Figura 20: Gráfico da concentração de íons K^+ , obtidos por meio do fotômetro de chamas, para cada uma das amostras, ao longo do período de uma hora.



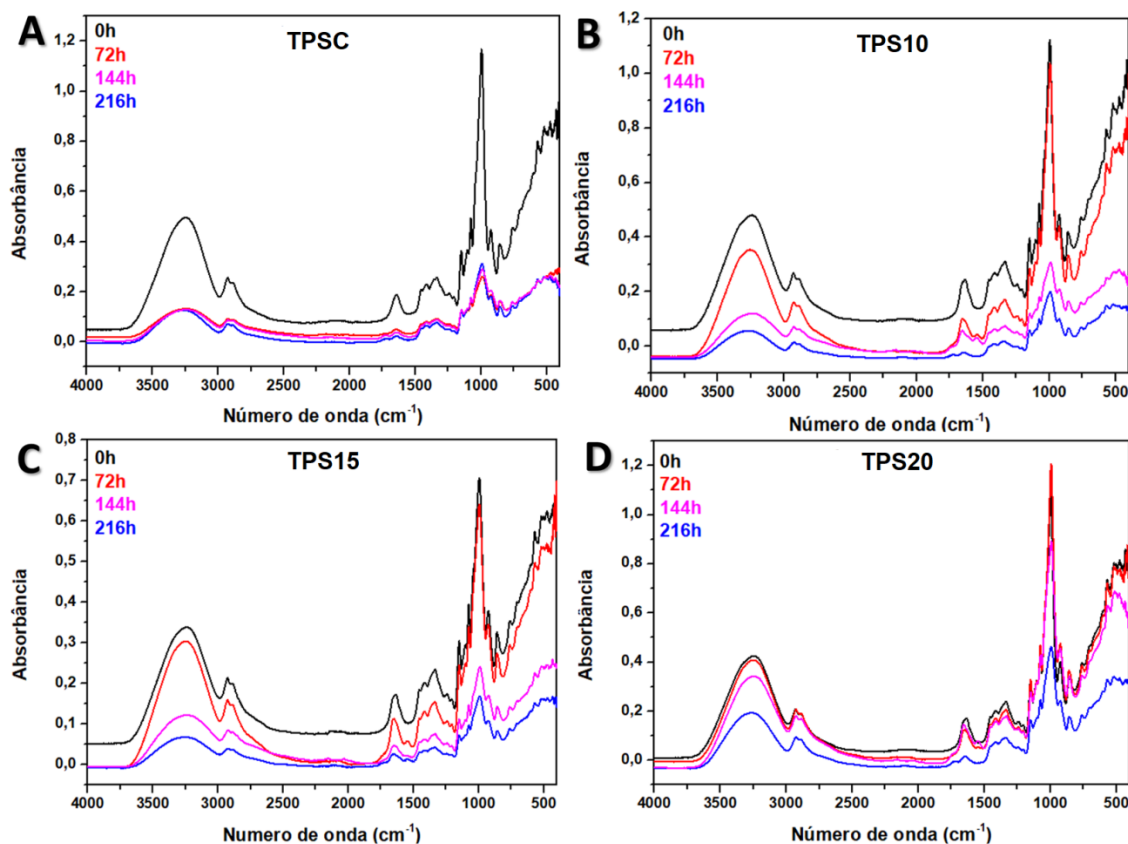
Fonte: (Próprio autor).

As figuras 19 e 20 estão dentro dos padrões esperados para filmes de liberação controlada, pois é possível perceber por meio delas que os filmes TPS com maiores % de NPK liberam, mesmo que em meio aquoso, quantidades maiores de íons em conformidade com sua concentração. A taxa de liberação nos primeiros cinco minutos de cada análise é sempre mais rápida, isso devido a fatores físicos de difusão (HIMMAH; DJAJAKIRANA; DARMAWAN, 2018).

5.9 Acompanhamento da Fotodegradação por FTIR

Sabe-se que grupos orgânicos presentes nos filmes de amido podem sofrer degradação acelerada, ao absorver radiação luminosa em contato com o oxigênio presente no ar (MENA et al., 2020). A fim de se obter a evolução das bandas desses grupos, as amostras foram caracterizadas por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho. Os resultados obtidos estão representados na figura 21.

Figura 21: Gráficos de FTIR, obtidos para a análise dos filmes que sofreram envelhecimento acelerado, sendo: a) TPSC; b) TPS10; c) TPS15 e d) TPS20.



Fonte: (Próprio autor).

Analisando as curvas de absorção da figura 21, percebe-se que a intensidade das bandas, ao longo dos dias, diminui gradativamente, em maior ou menor intensidade, de acordo com a quantidade de fertilizante adicionada ao filme TPS.

A figura 21-a mostra a evolução dos picos de absorção no filme controle. Nota-se que a única diminuição significativa ocorre após as primeiras 72 horas. Nas análises realizadas para o sexto e nono dia (após 144 e após 216 horas sofrendo degradação acelerada), essa intensidade quase não sofre mudanças, principalmente no pico correspondente ao número de onda de 3300 cm⁻¹, que representa o estiramento das ligações O-H das hidroxilas que se encontram realizando ligações hidrogênio. Sabe-se que esta região se relaciona também com a presença de água (BORTOLIN et al., 2012). Pode-se concluir então que a maior quantidade de íons no filme TPS corrobora para que se evite a perda de

água por fotodegradação que, no filme controle, já teve toda a quantidade possível de água perdida, logo após as primeiras 72 horas.

A figura 21-b, que representa a variação das bandas para o filme TPS contendo 10% de fertilizante NPK, é a que apresenta a maior diminuição de intensidade entre a absorção inicial (sem envelhecimento acelerado) e a absorção após 72 horas, principalmente nas regiões do espectro com número de onda 1300 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} . Nos filmes contendo 15% e 20% de fertilizante (figuras 21-c e 21-d), as diminuições nestes picos não são tão intensas. Após as primeiras 72 horas sofrendo fotodegradação, o filme TPS 20% não sofreu diminuições significativas em seus picos de absorção. Na verdade, o filme contendo fertilizantes que mais sofreu diminuições em seus picos foi o de 10%.

5.10 Biodegradação

Após o intervalo de três meses, foram desenterrados os filmes das amostras analisadas no sistema de lixiviação. Porém, observou-se que não havia mais filmes em nenhuma delas. Uma destas, depois de retirada do tubo Falcon está ilustrada na figura 22.

Figura 22: Amostra de terra, sem vestígios de filmes, após completa biodegradação.



Fonte: (Próprio autor).

Microorganismos presentes no solo podem utilizar o amido presente nos filmes como fonte de nutrientes. Sabe-se que fungos do gênero *Aspergillus* e bactérias do gênero *Bacillus* e *Pseudomonas* possuem a amilase, enzima capaz de realizar a degradação de moléculas de amido (MISHRA; BEHERA, 2008). Isso também pode ser comprovado por vestígios de levedura encontrados em meio a terra.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram obtidos filmes de amido termoplástico, de baixo custo e biodegradáveis, com a incorporação satisfatória dos fertilizantes de NPK de forma simples e eficaz. Uma vez produzidos os filmes, os resultados evidenciaram que o material funciona efetivamente como substrato de liberação controlada de fertilizantes NPK, apesar de não manter uma taxa constante de liberação de nutrientes. Isso se deve a fatores como a mobilidade dos íons presentes nos fertilizantes.

Sua capacidade de biodegradação se mostrou total e isso implica que esses dispositivos de liberação não oferecem riscos de contaminação ao meio ambiente. Com isso, tem-se um filme de baixo custo e impacto ambiental, capaz de atuar na liberação controlada de fertilizantes, o que reduz as problemáticas de uso excessivo e perda por lixiviação de fertilizantes.

7 REFERÊNCIAS

ABDULLAH, A. H. D. et al. Physical and chemical properties of corn, cassava, and potato starches. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, v. 160, n. 1, 2018.

AULAKH, M. S. et al. Yields and Nitrogen Dynamics in a Rice-Wheat System Using Green Manure and Inorganic Fertilizer. *Soil Science Society of America Journal*, v. 64, n. 5, p. 1867–1876, 2000.

BAHRAMI, M.; AMIRI, M. J.; BAGHERI, F. Optimization of crystal violet adsorption by chemically modified potato starch using response surface methodology. **Pollution**, v. 6, n. 1, p. 159–170, 2020.

BONELLI, P.; SCHEBOR, C.; CUKIERMAN, A. L.; BUERA, M. P.; CHIRIPE, J. Residual moisture as related to collapse of freeze-dried sugar matrices. **J. Food Science**, v. 62, n° 4, p. 693-695, 1997.

BORTOLIN, A. et al. Investigação do Processo de Absorção de Água de Hidrogéis de Polissacarídeo: Efeito da Carga Iônica, Presença de Sais, Concentrações de Monômero e Polissacarídeo. *Polimeros*, v. 22, n. 4, p. 311–317, 2012.

Brown W H and Poon T Introduction to Organic Chemistry (3rd ed.) (USA: John Wiley & Sons, Inc.), 2005.

CAMPBELL, M. K. **Bioquímica**. Artmed Editora, 3ª ed. Porto Alegre, 2000.

CANEVAROLO. **Ciência dos Polímeros**. Artliber Editora, 3ª Edição. São Paulo, Brasil, 2013.

DE S. M. DE FREITAS, A. et al. Improvements in thermal and mechanical properties of composites based on thermoplastic starch and Kraft Lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 184, n. June, p. 863–873, 2021.

DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. *Edible Films and Coatings for Food*

Applications. [s.l: s.n.]

DELLA VALLE, G. et al. Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. *Journal of Rheology*, v. 42, n. 3, p. 507–525, 1998.

Do CARMO, J. B. et. al. Nitrogen dynamics during till and no-till pasture restoration sequences in Rondônia, Brazil. **Nutr. Cycl. Agroecosyst.** v. 71 (3), 213-225, 2005.

FAN L.T.; SINGH S.K. *Controlled release: A quantitative treatment*. Springer-Verlag, Berlin, (1990).

FAN, Y.; PICCHIONI, F. Modification of starch: A review on the application of “green” solvents and controlled functionalization. **Carbohydrate polymers**, v. 241, n. April, p. 116350, 2020.

FELDENS, L. *O Homem a Agricultura a História*. [s.l: s.n.]

FERREIRA, J. C.; PATINO, C. M. O que realmente significa o valor-p? *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, v. 41, n. 5, p. 485–485, 2015.

HAUCK R.D. Slow release and bio-inhibitor amended nitrogen fertilizers. In: **Engelstad OP** (ed) *Fertilizer technology and use*, pp 293-322. Third ed. SSSA, Madison, WI, 1985.

HIMMAH, N. I. F.; DJAJAKIRANA, G.; DARMAWAN, D. Nutrient Release Performance of Starch Coated NPK Fertilizers and Their Effects on Corn Growth. *SAINS TANAH - Journal of Soil Science and Agroclimatology*, v. 15, n. 2, p. 104, 2018.

HODGE, A. The plastic plant: Root responses to heterogeneous supplies of nutrients. *New Phytologist*, v. 162, n. 1, p. 9–24, 2004.

KAHVAND, F.; FASIHI, M. Microstructure and physical properties of thermoplastic corn starch foams as influenced by polyvinyl alcohol and plasticizer contents. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 157, p. 359–367, 2020.

KNOTHE, G; GERPEN, K. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do biodiesel**, Blucher Editora, São Paulo, Brasil, 2006.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.

LODGE, I. T.; WOOD, E. R.; HALEY, J. C. **J. Polym. Sci.** Part B: Polym, Phy. p. 25-30, 2006

LUCHESE, C. L. et al. Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 33, p. 1–11, 2018.

LUCHESE, C. L. et al. Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch. *Food Hydrocolloids*, v. 45, p. 203–210, 2015.

MATTA, C. F. et al. Can one take the logarithm or the sine of a dimensioned quantity or a unit? dimensional analysis involving transcendental functions. *Journal of Chemical Education*, v. 88, n. 1, p. 67–70, 2011.

MENA, R. L. et al. Polymer photodegradation followed by infrared: A tutorial. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 4, p. 959–968, 2020.

MISHRA, S.; BEHERA, N. Amylase activity of a starch degrading bacteria isolated from soil receiving kitchen wastes. *African Journal of Biotechnology*, v. 7, n. 18, p. 3326–3331, 2008.

MORAES, M. A.; LACERDA, W. A. **O Planeta Pede Socorro: Geografia, Física e Meio Ambiente**. Editora Átomo. Campinas, SP. 2007.

NATHALIE GONTARD, S. G. J.-L. C. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of food science**, January 1992. 190 - 199.

NOGUEIRA et. al. A new N-collagen PK-fertilizer with slow-liberation, **Journal Hazard Materials**. v. 176 (1-3), 374-380, 2010.

ONU: World Population Prospects 2019. Disponível em: un.org. Acessado em: 16/07/2022.

ORTEGA, F. et al. Active composite starch films containing green synthesized silver nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 152–162, 2017.

QIN, Y. et al. Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type. *Industrial Crops and Products*, v. 87, p. 182–190, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.038>>.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. Artliber Editora, São Paulo, Brasil, 2000.

REN, J. et al. Preparation and characterization of thermoplastic potato starch/halloysite nano-biocomposites: Effect of plasticizer nature and nanoclay content. **Polymers**, v. 10, n. 808, p. 15, 2018.

RUSSELL, P. L. Gelatinisation of Starches of Different Amylose/Amylopectin Content . A Study by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Cereal Science**, v. 6, n. 2, p. 133–145, 1987.

SENNA, A. M. et al. Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 996–1002, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.008>>.

SHAVIV, A.; MIKKELSEN, R. L. Controlled-release fertilizers to increase efficiency of nutrient use and minimize environmental degradation - A review. *Fertilizer Research*, v. 35, n. 1–2, p. 1–12, 1993.

SINGH, J.; SINGH, N. Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water soluble corn and potato starches. *Food Hydrocolloids*, v. 17, n. 1, p. 63–72, 2003.

SOLOMONS, G. FRYHLE, C. SNYDER S. **Química Orgânica, Vol. 1.** Editora LTC, 12ª Edição, 2018.

SPADA, J. C. et al. Microencapsulation of β -carotene using native pinhão starch, modified pinhão starch and gelatin by freeze-drying. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 47, n. 1, p. 186–194, 2012.

TECNOLÓGICA, E. I. Manual de análises químicas de solos , plantas e fertilizantes Manual de análises químicas de solos , plantas e fertilizantes. *Embrapa Informação Tecnológica*, p. 627, 2009.

TEIXEIRA, J. C. Modernização da agricultura no Brasil: impactos econômicos, sociais e ambientais. *Associação dos Geógrafos Brasileiros*, v. 2, n. 2, p. 21–42, 2005.

VAN, S. J. J. G. et al. Short range structure in partially crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance FTIR. *Carbohydrate Research*, v. 279, n. 95, p. 201–214, 1995. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008621595002707>>.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, n. 2, p. 240–247, 2008.

XU, X. et al. Sorption of phosphate onto giant reed based adsorbent: FTIR, Raman spectrum analysis and dynamic sorption/desorption properties in filter bed. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 9, p. 5278–5282, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.130>>.

YANG, Z. et al. Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.

SCIVITTARO, W. B., VEÇOZZI, T. A., JARDIM, T. M., SILVEIRA, A. D., PARFITT, J. M. B., TREPTOW, R. C. B., SILVEIRA, C. M. da, SOUSA, R. O. de. Eficiência Agronômica de Novos Fertilizantes Nitrogenados na Cultura de Arroz

Irrigado. **Embrapa Clima Temperado - Circular Técnica**. Pelotas, RS. Dezembro, 2018.

STRUIJS, J., BEUSEN, A., ZWART, D., HUIJBREGTS, M. Characterization factors for inland water eutrophication at the damage level in life cycle impact assessment. **Life cycle assessment**, v. 16, p. 59-64, 2011.

VEDUIN, J.V.R. Estimativa da disponibilidade de potássio em solo arenoso. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria. 43p. (Dissertação de Mestrado), 1994.